

煤制甲醇生产控制分析—气体中硫化氢测定方法浅析

张森

蒲城清洁能源化工有限责任公司 陕西 渭南 715500

【摘要】煤制甲醇生产过程中,要求测定气体中硫化氢的含量有0.1~0.4%、>20%、<0.1ppm,本文就目前硫化氢的测定方法进行浅析,从中遴选出快速、准确、重现性好的测定方法以满足生产控制分析要求。

【关键词】煤制甲醇 硫化氢

甲醇是重要的化学工业基础原料和清洁液体燃料。煤制甲醇即以煤为原料生产甲醇,通过近二十年的发展,我国利用高硫、劣质煤生产甲醇的技术处于世界前列。

煤制甲醇简单工艺流程为:煤炭→加压气化→合成气净化→合成反应→甲醇,其中净化气中脱除的富硫化氢气体经硫回收工段,制得硫磺。煤气化产生的粗煤气中含有少量硫化氢、羰基硫、二氧化硫等含硫气体,以硫化氢为主。硫化氢具有强烈的腐蚀性,致使设备腐蚀、管路堵塞,造成甲醇合成反应催化剂失活,在以上标注的工段测定并控制其含量显得尤为重要。

1 硫化氢的性质

硫化氢分子式为 H_2S ,是一种可燃、无色、剧毒的酸性气体,低浓度时有臭鸡蛋气味,浓度高时因其对嗅觉的麻痹使人闻不到气味。

2 气体中 H_2S 测定方法

2.1 碘量法

原理 以过量的醋酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀,然后加入过量的碘溶液氧化硫化锌,剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

该方法准确可靠,测量范围广,可检测 $1mg/m^3$ 至100%的 H_2S ,缺点是对低含量 H_2S 分析时间长达2~3h;另外,完全采用人工操作比较繁琐,不利于分析数据的采集与传输。同时,由于硫代硫酸钠和碘都不稳定,当有氧化或还原物质如二氧化硫存在时,会使结果偏高。

2.2 亚甲基蓝分光光度法

原理 用醋酸锌吸收硫化氢,生成硫化锌沉淀,在酸性条件及 Fe^{3+} 存在时,硫化锌与N,N-二甲基对苯二胺反应,生成亚甲基蓝,用分光光度法测定生成的亚甲基蓝可定量测定硫化氢含量。

亚甲基蓝法适用范围较小,为0~25 mg/m^3 ,且要求硫化氢浓度较稳定。

2.3 检测管法

原理 当含硫化氢的气样通过载有醋酸铅的检测管时,生成硫化铅沉淀,检测管由白色变为褐色,其变色区域的长度与气中 H_2S 含量成比例。

目前市售检测管可测0.1ppm~40%的 H_2S ,测定总不确定度小于±25%。具有简便、直读等特点。

2.4 气相色谱法

2.4.1 高含量 H_2S 测定($\times 10^{-2}$)

TCD(热导)检测器, Porapak Q 80-100目为固定相,面积外标法定量测定。

张晓利用此方法测定硫回收工段 H_2S 、 SO_2 组分,保留时间分别为1.702min和4.061min,两峰分离良好,高效、快速地为指导生产提供了可靠数据。

2.4.2 微量 H_2S 测定($\times 10^{-6}$)

采用FPD(火焰光度)检测器和经特殊处理的硫化物分析专用柱,硫化氢最低检出限为 $1mg/m^3$ 。

FPD对硫化物具有高灵敏度和高选择性,PPFD(脉冲火焰光度)、SCD(硫化学发光)、AED(原子发光)等气相色谱选择性检测器也用于 H_2S 及COS等低含量检测中。其中AED是测定硫化物的理想检测器,但昂贵的价格限制了其在普通实验室的应用。SCD检测器适用于痕量 H_2S 的测定,可以检测到几个ppb的 H_2S 。

2.5 其他方法

汞量法、微库仑法、气敏电极法、醋酸铅反应速率法等。

3 生产过程中硫化氢测定方法的选择

对于化工生产的过程控制分析,要求快速、及时地为生产提供准确数据,因此可采用操作简便、分析时间短且重复性好的方法。

3.1 加压气化工段

H_2S 含量为0.1-0.4%(V),选择检测管法在现场采样分析,能简便、快速地得到测定结果。

3.2 合成气净化和合成反应工段

这两个工段都要求控制 H_2S <0.1ppm(V),较适合采用的方法是气相色谱法,配备FPD、PPFD检测器,专用色谱柱进行检测。

3.3 硫回收工段

此工段要求控制气体中 H_2S 和 SO_2 的含量和配比,其中 H_2S >20%,检测管法测定误差较大且不能同时测定这两种组分,所以可采用气相色谱法,配备TCD检测器,外标法定量。

4 H_2S 测定中应注意的问题

4.1 采样

H_2S 吸附性极强,采样管线可采用四氟管或内涂石英的不锈钢管,进样阀需被钝化过。采样容器为专用的 H_2S 采样钢瓶或聚氟乙烯膜气体采样袋,硫回收工段高含量 H_2S

的采样还必须使用封闭取样设施,防止气体排放对人员及环境的不良影响。

4.2 测定过程

(1)检测管法应选用检测管生产厂家提供或推荐的采样器,测定过程中注意温度、湿度、采样体积及流速等对结果的影响。

(2)气相色谱法 采用TCD检测器时,进样、分离和检测系统应考虑样品对系统的腐蚀性;样品低于0.1ppm采用FPD检测器时,主要考虑微量硫化物样品的吸附性。色谱仪的进样阀及定量管需钝化处理,连接管线采用聚四氟乙烯管。

4.3 安全防护

采样时检测人员要佩戴必要的防护用品,色谱室应注意通风,并将尾气引出室外,以保护操作者的健康。

5 总结

气体中硫化氢含量测定的方法有多种,结合煤制甲醇生产过程控制分析要求,可在煤气化工段采用检测管法测定0.1~0.4%(V)的硫化氢;合成气净化和合成反应工段采用带FPD或PPFD检测器的气相色谱法测定含量小于0.1ppm硫化氢;硫回收工段硫化氢含量大于20%(V),可选用带TCD检测器的气相色谱法测定。由于硫化氢的腐蚀性和毒性,采样和测定过程中还要选择合适的采样装置、管路及阀门等,对色谱仪进样检测系统也要进行必要的钝化,并注意保护检测人员的身体健康。

参考文献

- [1] 吴倩,黄海军,陈心欣. 腐蚀性气体硫化氢测定方法的探讨《环境技术》,2009,12
- [2] 贾红霞. 几种高灵敏度有害气体快速检测管的研究,北京化工大学,硕士论文
- [3] 张晓. 克劳斯气体中硫化氢和二氧化硫的气相色谱分析法《化学工程师》,2008,12
- [4] 宁艳,王纯园,吴威. 气相色谱法测定焦炉煤气中硫化氢含量《化工技术与开发》,2004,12
- [5] 《天然气中各种形态硫的测定—气相色谱—SCD法》行标编制说明,海南进出境检测检疫局,2012,4

作者简介

张森,1970,女,籍贯陕西西安,工程师,研究方向:化工分析与检验。